

Process for the production of propyl silanes functionalized in 3-position

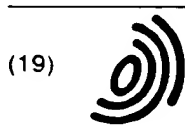
Patent Number: US6472549
 Publication date: 2002-10-29
 Inventor(s): VRYENS IVO (BE); BATZ-SOHN CHRISTOPH (DE); MICHEL RUDOLF (DE); PANSTER PETER (DE); ALBERT MICHAEL (DE)
 Applicant(s): DEGUSSA (DE)
 Requested Patent: EP1229039
 Application Number: US20020060287 20020201
 Priority Number (s): DE20011004966 20010203
 IPC Classification: C07F7/08; C07F7/10
 EC Classification: C07F7/08C14B4, C07F7/14
 Equivalents: CN1369497, DE10104966, HU0200377, JP2002302495

Abstract

Propyl silanes functionalized in 3-position are produced by catalytically reacting allyl compounds of the formula $H_2C=CH-CH_2X$ with silanes of the formula $R_2R_3R_4SiH$ and using a 3- to 100-fold excess of silane

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 229 039 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag
07.08.2002 Patentblatt 2002/32

(51) Int. Cl. 7: **C07F 7/08, C07F 7/14**

(21) Anmeldenummer: **02000682.1**

(22) Anmeldetag: **11.01.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **03.02.2001 DE 10104966**

(71) Anmelder: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Batz-Sohn, Christoph, Dr.**
63454 Hanau-Mittelbuchen (DE)
• **Panster, Peter, Dr.**
63517 Rodenbach (DE)
• **Michel, Rudolf**
63579 Freigericht (DE)
• **Albert, Michael, Dr.**
67433 Neustadt (DE)
• **Vryens, Ivo, Dr.**
2900 Schoten (BE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von in 3-Stellung funktionalisierten Propylsilanen**

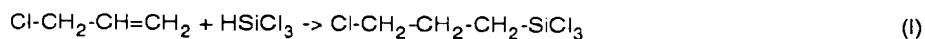
(57) In 3-Stellung funktionalisierte Propylsilane werden hergestellt, indem man Allylverbindungen der Formel $H_2C=CH-CH_2X$ mit Silanen der Formel $R^2R^3R^4SiH$ katalytisch umsetzt und einen 3- bis 100-fachen Überschuß an Silan verwendet.

EP 1 229 039 A1

Beschreibung

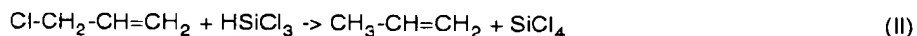
[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-funktionalisierten Propylsilanen.

[0002] Es ist bekannt, daß Hydrosilane sich mit zum Beispiel Allylchlorid in Gegenwart von homogenen oder heterogenen Platin-Katalysatoren zu 3-Chlorpropylsilanen umsetzen lassen. Diese Reaktion wird allgemein als Hydrosilylierung bezeichnet (siehe beispielsweise Gleichung I).



[0003] Von homogener Hydrosilylierung spricht man, wenn als Katalysatoren lösliche Platinverbindungen, im einfachsten Falle zum Beispiel $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt werden (vgl. DE-OS 28 51 456, CS-PS 176 910, US-PS 4,292,433, US-PS 4.292,434, DE-AS 11 87 240, DE-PS 11 65 028). Bei heterogenen Hydrosilylierungen werden elementares Platin oder Platinverbindungen auf einem Träger verwendet (vgl. US-PS 2,637,738, DE-PS 20 12 229, DE-PS 28 15 316).

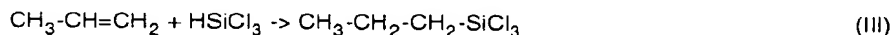
[0004] Es ist weiterhin bekannt, daß bei der Umsetzung von zum Beispiel Allylchlorid mit Hydrosilanen zu 3-Chlorpropylsilanen ein Teil des eingesetzten Allylchlorids mit dem Hydrosilan in einer Nebenreaktion unter Bildung von Propen und des dem jeweiligen Hydrosilan entsprechenden Chlorsilans reagiert (siehe beispielsweise Gleichung II).



[0005] So werden zum Beispiel bei der Umsetzung von Allylchlorid mit Trichlorsilan 25 - 30 Mol-% des zur Reaktion gelangenden Allylchlorids durch diese Nebenreaktion in Propen umgewandelt. Dabei entsteht eine äquivalente Menge an Siliciumtetrachlorid.

[0006] Das Molverhältnis von entstandenem Chlorpropylsilan zu Siliciumtetrachlorid ist ein Maß für die Selektivität der Reaktion und erreicht typischerweise Werte zwischen 2,33 : 1 (70 % Ausbeute, bezogen auf Allylchlorid) und 3 : 1 (75 % Ausbeute).

[0007] Es ist weiterhin bekannt, daß durch spezielle Reaktionsführung in Druckapparaturen die Propenbildung gemindert werden kann. Diese Arbeitsweise hat zur Folge, daß das Propen quantitativ mit dem Hydrosilan zu Propylsilanen weiterreagiert. Auch bei den unter Normaldruck in der üblichen Art durchgeführten Reaktionen setzt sich in beträchtlichem Umfang das aus der Nebenreaktion stammende Propen in einer weiteren Nebenreaktion mit Hydrosilan zu den entsprechenden Propylsilanen um (vgl. auch DE 34 04 703 C) (siehe beispielsweise Gleichung 3).



[0008] So werden zum Beispiel in einer technischen Anlage bei einer heterogen-katalytischen Umsetzung von Allylchlorid und Trichlorsilan in einer mit platinierter Aktivkohle gefüllten Säure pro 1000 kg 3-Chlorpropyltrichlorsilan bis zu 230 kg Propyltrichlorsilan erhalten. Das bedeutet einen Mehrbedarf von ca. 28 % an Trichlorsilan, bezogen auf die ins Zielprodukt eingegangene Trichlorsilan-Menge (vgl. auch DE 41 19 994 A1).

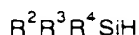
[0009] Die bekannten Verfahren haben den Nachteil, daß zum einen ein zusätzlicher Bedarf an Hydrosilan besteht, und zum anderen die unerwünschten Propylsilane schwierig abzutrennen sind. Hinzu kommt, daß es für diese Verbindungen kaum Einsatzgebiete gibt, wodurch diese kostenintensiv entsorgt werden müssen.

[0010] Es besteht somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von in 3-Stellung funktionalisierten Propylsilanen zu finden, daß diese Nachteile nicht aufweist.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 3-funktionalisierten Propylsilanen durch Addition von Allylverbindungen der allgemeinen Formel I



wobei X = Cl, Br, I, F, CN, SCN, SH, SR, OH, NRR¹ und OR sein kann und R und R¹, beide unabhängig voneinander, (C₁ - C₆)Alkyl oder (C₃ - C₇)Alkyl bedeuten, an Silane der Formel II



(II).

wobei R^2 , R^3 , R^4 , alle unabhängig voneinander, Wasserstoff, Halogen, $(C_1 - C_6)$ Alkyl, $(C_1 - C_6)$ Haloalkyl, $(C_3 - C_6)$ Allyl, $(C_1 - C_4)$ Alkoxy, Phenyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten können, bei Reaktionstemperaturen zwischen 0°C und 200°C und Drücken zwischen 800 mbar und 25 bar und in Gegenwart eines Platinkatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man das eingesetzte Silan (II) in 3- bis 100-fachem molaren Überschuß, bezogen auf die Propenverbindung (I), mit dem Katalysator in Kontakt bringt.

[0012] Überraschenderweise wird gefunden, daß die Nebenproduktbildung unterdrückt wird, wenn am Katalysator große Überschüsse an Hydrogensilan vorliegen. Dabei steigt beispielsweise bei der Reaktion von Allylchlorid mit Trichlorsilan die erzielte Selektivität von üblicherweise 74 % Cl-PTS-Ausbeute, bezogen auf Allylchlorid, auf bis zu 85 %. Dabei sinkt die Menge des gebildeten Nebenproduktes Propyltrichlorsilan um 50 %, und der Bedarf der Edukte Trichlorsilan um 20 % beziehungsweise Allylchlorid um 12 %.

[0013] Bevorzugt kann für X ein Halogen, insbesondere Chlor, stehen.

[0014] Verfahrensweise ist bei Normaldruck, Über- und Unterdruck möglich. Bevorzugt wird dabei bei Drücken zwischen 800 mbar und 10 bar gearbeitet. Insbesondere eignet sich ein Druck von 800 mbar bis 6 bar.

[0015] Die Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise erfolgt zweckmäßigerweise derart, daß man die Allylverbindung und das in großem stöchiometrischen Überschuß eingesetzte Hydrogensilan in einem geeigneten Gefäß gemeinsam mit dem Katalysator solange bei Temperaturen zwischen 0°C und 300°C , bevorzugt zwischen 25°C und 200°C , zur Reaktion bringt, bis alles der Allylverbindung umgesetzt ist.

[0016] Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen großen stöchiometrischen Überschüsse an Silanen des Typs (II) bei Kontakt mit dem Platinkatalysator technisch auf unterschiedliche Weise realisieren.

[0017] Zum einen kann der Überschuß an Komponente II am Katalysator direkt durch Mischen der Komponenten I und II eingestellt werden.

[0018] Zum anderen können in einem geeigneten Reaktionsgefäß die beiden Komponenten der Additionsreaktion mit dem Katalysator in Kontakt und damit zur Reaktion gebracht werden, wobei jedes beliebige Verhältnis der Komponenten eingestellt werden kann, also auch die erfindungsgemäßen großen Überschüsse der Silankomponente. Dabei kann das Reaktionsgefäß ein diskontinuierlich betriebener Rührkessel als auch ein kontinuierlich betriebener mit Katalysator gefüllter Rohrreaktor sein.

[0019] Zum anderen kann der Überschuß an Komponente (II) am Katalysator dadurch erreicht werden, daß man eine Kaskade von mindestens zwei, vorzugsweise von zwei bis zu zehn, Rohrreaktoren verwendet, wobei man die Komponente (I) jeweils zwischen den Reaktoren in anteiligen Mengen nachdosiert und im jeweils nachfolgenden Reaktor abreagiert. Diese Ausführungsform der Erfindung ist in der Figur 1 schematisch dargestellt.

[0020] Gemäß dieser Ausführungsform der Erfindung lassen sich bei kontinuierlich betriebenen mit Katalysator gefüllten Rohrreaktoren die erfindungsgemäßen Überschüsse an der Silankomponente auch dadurch erreichen, daß mindestens zwei, vorzugsweise zwei bis zu zehn, gleichartige Rohrreaktoren derart hintereinandergeschaltet werden, daß der erste Reaktor mit einem Gemisch gespeist wird, welches einen sehr großen Überschuß der Silankomponente enthält, wobei die Allylkomponente auf diesem ersten Reaktor vollständig abreagiert. Das aus dem ersten Reaktor austretende Produktgemisch wird dann mit einem kleinen Teil der Allylkomponente gemischt, so daß wiederum ein großer Überschuß der Silankomponente erreicht wird; mit dem so gebildeten neuen Gemisch wird der zweite Reaktor gespeist. Dieses Verfahren kann für alle hintereinandergeschalteten mit Katalysator gefüllten Rohrreaktoren angewandt werden, indem jeweils zwischen den Reaktoren die Allylkomponente zudosiert wird. Somit ergibt sich auf dem Katalysator stets der erfindungsgemäße große Überschuß der Silankomponente.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man die Kaskade durch einen einzigen Rohrreaktor ersetzen, wobei die Nachdosierung der Unterschlußkomponente (I) durch mindestens eine, vorzugsweise eine bis zu neun, seitlich am Reaktor angebracht Rohrleitungen erfolgt. Diese Ausführungsform der Erfindung wird in der Figur 2 schematisch dargestellt. Dementsprechend kann man im Verlauf eines einzigen Rohrreaktors eine bis zu neun zusätzliche Dosierstellen für die Allylkomponente benutzen, um jeweils einen entsprechend kleinen Anteil der Allylkomponente zuzuführen. Damit kann lokal am Katalysator stets ein großer Silanüberschuß erzielt werden.

[0022] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man den Silanüberschuß am Katalysator erhöhen, indem man den größten Teil des den Rohrreaktor passierenden Stoffstroms im Kreis zum Kopf des Reaktors zurückführt und aus dem Kreislauf nur diejenige Menge Produktgemisch entfernt, die auf der anderen Seite als Eduktgemisch dosiert wird. Dabei kann der im Eduktstrom eingestellte Überschuß der Silankomponente, bezogen auf die Allylkomponente, in Abhängigkeit zum eingestellten Verhältnis von Kreislaufmenge zur Eduktmenge vervielfacht werden, da die Allylkomponente im Verlauf des Rohrreaktors abreagiert. Diese Ausführungsform der Erfindung wird in der Figur 3 schematisch dargestellt.

[0023] Auf diese Weise kann man bei einem Silanüberschuß im Eduktstrom von 3 : 1 bei geeigneter Wahl der Pa-

parameter am Katalysator Silanüberschüsse, die größer als 15 : 1 sind, erzielen.

[0024] Die genannten erfindungsgemäßen Verfahrensweisen zur Erzielung hoher Überschüsse der Silankomponente beim Kontakt mit dem Katalysator können auch in Kombination angewandt werden.

[0025] Die als Ausgangskomponente erfindungsgemäß einsetzbaren Silane umfassen Silane des Strukturtyp II



wobei R^2 , R^3 und R^4 , alle unabhängig voneinander, Wasserstoff, Halogen, $(C_1 - C_6)$ Alkyl, $(C_1 - C_6)$ Alkoxy, $(C_1 - C_6)$ Haloalkyl, $(C_3 - C_6)$ Allyl, Phenyl, Aryl oder Aralkyl sein können.

[0026] Bevorzugt können Silane, wie Trichlorsilan, oder gemischt substituierte Silane, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, Propylhydrogendichlorsilan oder Dimethylhydrogenchlorsilan, eingesetzt werden.

[0027] Der Platinkatalysator kann in jeder Oxidationstufe eingesetzt werden. Die Katalyse kann sowohl homogen oder heterogen erfolgen. Bei der heterogenen Katalyse kann die katalytisch aktive Platinverbindung auf einen Träger (vgl. US-PS 26 37 738, DE-PS 20 12 229, DE-PS 29 15 316) aufgezeogen sein.

[0028] Der Katalysator kann sowohl in stöchiometrischen als auch katalytischen Mengen, beispielsweise von 0,1 bis 10000 ppm, bevorzugt zwischen 10 und 500 ppm, bezogen auf die eingesetzte Allylverbindung, verwendet werden.

[0029] Bevorzugt kann ein heterogener Katalysator eingesetzt werden.

[0030] Unter der Angabe Selektivität wird dabei das Molverhältnis zwischen dem gewünschten Produkt 3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS) und Siliciumtetrachlorid verstanden.

[0031] Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen durch die erzielten Selektivitäten und Ausbeute an 3-Chlorpropyltrichlorsilan die Vorteilhaftigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0032] In einen beheizbaren Rohrreaktor mit 40 cm Länge und einem Volumen von 150 ml, der mit ca. 100 g platinierter, granulierter Aktivkohle (1 Gew.-% Platin) gefüllt ist, werden zunächst zum Benetzen des Katalysators 1 l 3-Chlorpropyltrichlorsilan dosiert. Danach werden bei ca. 90 °C und einem Druck von 2 bar pro Stunde 200 ml eines Gemisches aus Trichlorsilan und Allylchlorid (molares Verhältnis 1,43 : 1) dosiert. Nach 5 h Betrieb wird am Reaktor-
ausgang eine Probe gezogen, abgekühlt und analysiert. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

6,75 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
- Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
19,31 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
19,26 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
54,68 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0033] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 2,27 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 69,4 %.

Beispiel 2

[0034] Analog zu Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß das molare Verhältnis von Trichlorsilan zu Allylchlorid 2,8 : 1 beträgt. Nach der Analyse ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

43,22 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
- Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
9,69 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
10,14 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
39,96 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0035] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 3,06 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 75,4 %.

Beispiel 3

[0036] Analog zu Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß der größte Teil des am Reaktorende austretenden Produktgemisches durch eine Pumpe zum Reaktorkopf zurückgeführt wird. Dabei wird das Verhältnis des Kreislaufvolumens zum Eduktvolumen auf 13 : 1 eingestellt. Aus der Massenstrombilanz ergibt sich somit am Reaktorkopf ein molares Verhältnis von Trichlorsilan zu Allylchlorid 3 : 1. Bei dieser Fahrweise wird erst nach 97 h eine Probe des Produktgemisches gezogen und analysiert. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

7,82 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,19 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
15,67 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
16,39 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
59,13 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0037] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 3,02 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 75,1 %.

Beispiel 4

[0038] Analog zu Beispiel 3 mit dem Unterschied, daß das molare Verhältnis der Edukte Trichlorsilan und Allylchlorid 2,8 : 1 beträgt. Aus der Massenstrombilanz ergibt sich somit am Reaktorkopf ein molares Verhältnis von Trichlorsilan zu Allylchlorid von 14 : 1. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

42,41 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,68 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
7,80 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
7,52 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
41,35 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0039] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 4,25 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 81,0 %.

Beispiel 5

[0040] Analog zu Beispiel 3 mit dem Unterschied, daß das molare Verhältnis der Edukte Trichlorsilan und Allylchlorid 2,0 : 1 beträgt. Außerdem beträgt das Verhältnis des Kreislaufvolumens zum Eduktvolumen 30 : 1. Aus der Massenstrombilanz ergibt sich somit am Reaktorkopf ein molares Verhältnis von Trichlorsilan zu Allylchlorid von 25 : 1. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

30,71 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,78 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
7,51 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
8,05 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
52,96 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0041] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 5,65 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 85 %.

Beispiel 6

[0042] Analog zu Beispiel 3 mit dem Unterschied, daß die Hälfte der dosierten Gesamtmenge des Allylchlorids auf der halben Reaktorhöhe zusätzlich in den Reaktor eingespeist wird. Die andere Hälfte wird wie in Beispiel 3 mit dem TCS zusammen am Reaktorkopf dosiert. Somit ergibt sich jeweils ein molarer TCS-Überschuß am Katalysator von ca. 14 : 1. Es ergibt sich folgende Zusammensetzung:

33,69 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,68 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
10,36 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
10,47 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
44,80 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0043] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 3,5 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 78 %.

Beispiel 7

[0044] Analog zu Beispiel 2 mit den Unterschieden, dass die Reaktion in zwei hintereinander geschalteten Reaktoren mit einem Volumen von je 1,7 l durchgeführt wird und 250 ml des Gemisches zudosiert werden. Der molare TCS-Überschuss am Eintritt des ersten Reaktors beträgt somit ca. 2,8 : 1. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

46,56 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,00 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
8,92 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
9,34 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
35,18 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0045] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 3,1 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 76 %.

Beispiel 8

[0046] Analog zu Beispiel 7 mit dem Unterschied, dass die Hälfte der dosierten Gesamtmenge des Allylchlorids erst vor dem zweiten Reaktor eingespeist wird. Die andere Hälfte wird wie in Beispiel 7 mit dem TCS zusammen dem ersten Reaktor zugeführt. Der molare TCS-Überschuss am Eintritt beträgt somit für den ersten Reaktor ca. 5,6 : 1 und für den zweiten Reaktor ca. 4,4 : 1. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

47,55 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,00 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
7,59 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
8,03 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
36,83 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0047] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 3,6 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 78 %.

Beispiel 9

[0048] Analog zu Beispiel 8 mit dem Unterschied, dass die Reaktion in drei hintereinander geschalteten Reaktoren mit einem Volumen von je 1,7 l durchgeführt wird. Je ein Drittel der dosierten Gesamtmenge des Allylchlorids wird erst vor dem zweiten und dem dritten Reaktor eingespeist, das andere Drittel wird mit dem TCS zusammen dem ersten Reaktor zugeführt. Der molare TCS-Überschuss am Eintritt beträgt somit für den ersten Reaktor ca. 8,4 : 1, für den zweiten Reaktor ca. 7,3 : 1 und für den dritten Reaktor ca. 6,1 : 1. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

48,14 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,00 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
6,89 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
7,26 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
37,71 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0049] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 4,0 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 80 %.

Beispiel 10

[0050] Analog zu Beispiel 9 mit den Unterschieden, dass Reaktoren mit einem Volumen von je 0,8 l eingesetzt werden und dass das molare Verhältnis von Trichlorsilan zu Allylchlorid 3,4 : 1 beträgt. Der grösste Teil des am Ende des dritten Reaktors austretenden Produktgemisches wird durch eine Pumpe zum Eintritt des ersten Reaktors zurückgeführt, dabei wird das Verhältnis des Kreislaufvolumens zum Eduktvolumen auf 10 : 1 eingestellt. Die Massenstrombilanz ergibt für den molaren TCS-Überschuss am Eintritt für den ersten Reaktor ca. 57 : 1, für den zweiten Reaktor ca. 55 : 1 und für den dritten Reaktor ca. 54 : 1. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

57,55 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,16 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
3,77 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
3,94 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
34,58 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0051] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 5,7 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 85 %.

Beispiel 11

[0052] Analog zu Beispiel 7 mit den Unterschieden, dass das molare Verhältnis von Trichlorsilan zu Allylchlorid 3,4 : 1 beträgt und dass der grösste Teil des am Ende des zweiten Reaktors austretenden Produktgemisches durch eine Pumpe zum Eintritt des ersten Reaktors zurückgeführt wird. Dabei wird das Verhältnis des Kreislaufvolumens zum Eduktvolumen auf 10 : 1 eingestellt. Die Massenstrombilanz ergibt für den molaren TCS-Überschuss am Eintritt für den ersten Reaktor ca. 23 : 1. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

56,79 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,03 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
4,42 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
4,62 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
34,14 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0053] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 5,1 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 84 %.

Beispiel 12

[0054] Analog zu Beispiel 4 mit dem Unterschied, dass das Reaktorvolumen 4 m³ beträgt. Das molare Verhältnis von Trichlorsilan zu Allylchlorid beträgt 1,8 : 1 und 1180 l des Gemisches werden zudosiert. Das Verhältnis des Kreislaufvolumens zum Eduktvolumen wird dabei auf 5,5 : 1 eingestellt. Die Massenstrombilanz ergibt für den molaren TCS-Überschuss am Eintritt des Reaktors ca. 4,5 : 1. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

26,15 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,11 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
11,13 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
11,63 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
50,98 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0055] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 3,5 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 78 %.

Beispiel 13

[0056] Analog zu Beispiel 8 mit den Unterschieden, dass das molare Verhältnis von Trichlorsilan zu Allylchlorid 2,0 : 1 beträgt und der grösste Teil des am Ende des zweiten Reaktors austretenden Produktgemisches durch eine Pumpe zum Eintritt des ersten Reaktors zurückgeführt wird. Dabei wird das Verhältnis des Kreislaufvolumens zum Eduktvolumen auf 11,5 : 1 eingestellt. Die Massenstrombilanz ergibt für den molaren TCS-Überschuss am Eintritt für den ersten Reaktor ca. 21 : 1 und für den zweiten Reaktor ca. 20 : 1. Es ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

33,27 Gew.-%	Trichlorsilan (TCS)
0,09 Gew.-%	Allylchlorid (ACI)
7,30 Gew.-%	Siliciumtetrachlorid (STC)
7,62 Gew.-%	Propyltrichlorsilan (PTS)
51,72 Gew.-%	3-Chlorpropyltrichlorsilan (CI-PTS)

[0057] Somit ergibt sich für die auf die Stoffmengen bezogene Selektivität der Reaktion ein Wert von 4,8 : 1. Dies entspricht einer Ausbeute von 3-Chlorpropyltrichlorsilan, bezogen auf Allylchlorid von 83 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3-funktionalisierten Propylsilanen durch Addition von Allylverbindungen der allgemeinen Formel I



wobei X = Cl, Br, I, F, CN, SCN, SH, SR, OH, NRR¹ und OR sein kann und R und R¹, beide unabhängig voneinander, (C₁ - C₆)Alkyl oder (C₃ - C₇)Alkyl bedeuten, an Silane der Formel II



wobei R², R³, R⁴, alle unabhängig voneinander, Wasserstoff, Halogen, (C₁ - C₆) Alkyl, (C₁ - C₆)Haloalkyl, (C₃ - C₆)Allyl, (C₁ - C₄)Alkoxy, Phenyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten können, bei Reaktionstemperaturen zwischen 0 °C und 200 °C und Drücken zwischen 800 mbar und 25 bar und in Gegenwart eines Platinkatalysators, **dadurch gekennzeichnet, daß** man das eingesetzte Silan (II) in 3- bis 100-fachem molaren Überschuß, bezogen auf die Propenverbindung (I), mit dem Katalysator in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Silan der Formel II Trichlorsilan, Methylhydrogendichlorsilan, Ethylhydrogendichlorsilan, Propylhydrogendichlorsilan oder Dimethylhydrogendichlorsilan verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Additionsreaktion in einem diskontinuierlich betriebenen Rührkessel durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Additionsreaktion in einem kontinuierlich betriebenen, mit Katalysator gefüllten Rohrreaktor durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man den Überschuß an Komponente (II) am Katalysator direkt durch Mischen der Komponenten (I) und (II) einstellt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man den Überschuß an Komponente (II) am Katalysator durch die Rückführung des größten Teils des austretenden Produktgemisches zum Kopf eines kontinuierlich betriebenen Rohrreaktors erzeugt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man den Überschuß an Komponente (II) am Katalysator dadurch erreicht, daß man eine Kaskade von mindestens zwei Rohrreaktoren verwendet, wobei man die

EP 1 229 039 A1

Komponente (I) jeweils zwischen den Reaktoren in anteiligen Mengen nachdosiert und im jeweils nachfolgenden Reaktor abreagiert.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man einen einzigen Rohrreaktor verwendet, wobei die Nachdosierung der Unterschußkomponente (I) durch eine bis zu neun seitlich am Reaktor angebrachte Rohrleitungen erfolgt.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Kombinationen der in voranstehenden Ansprüchen beschriebenen Verfahrensweisen benutzt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Katalysatorkonzentration zwischen 0,1 und 10000 ppm bezogen auf die Allylverbindung, einstellt.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Umsetzung bei Drücken zwischen 800 mbar bis 10 bar durchführt.

20

25

30

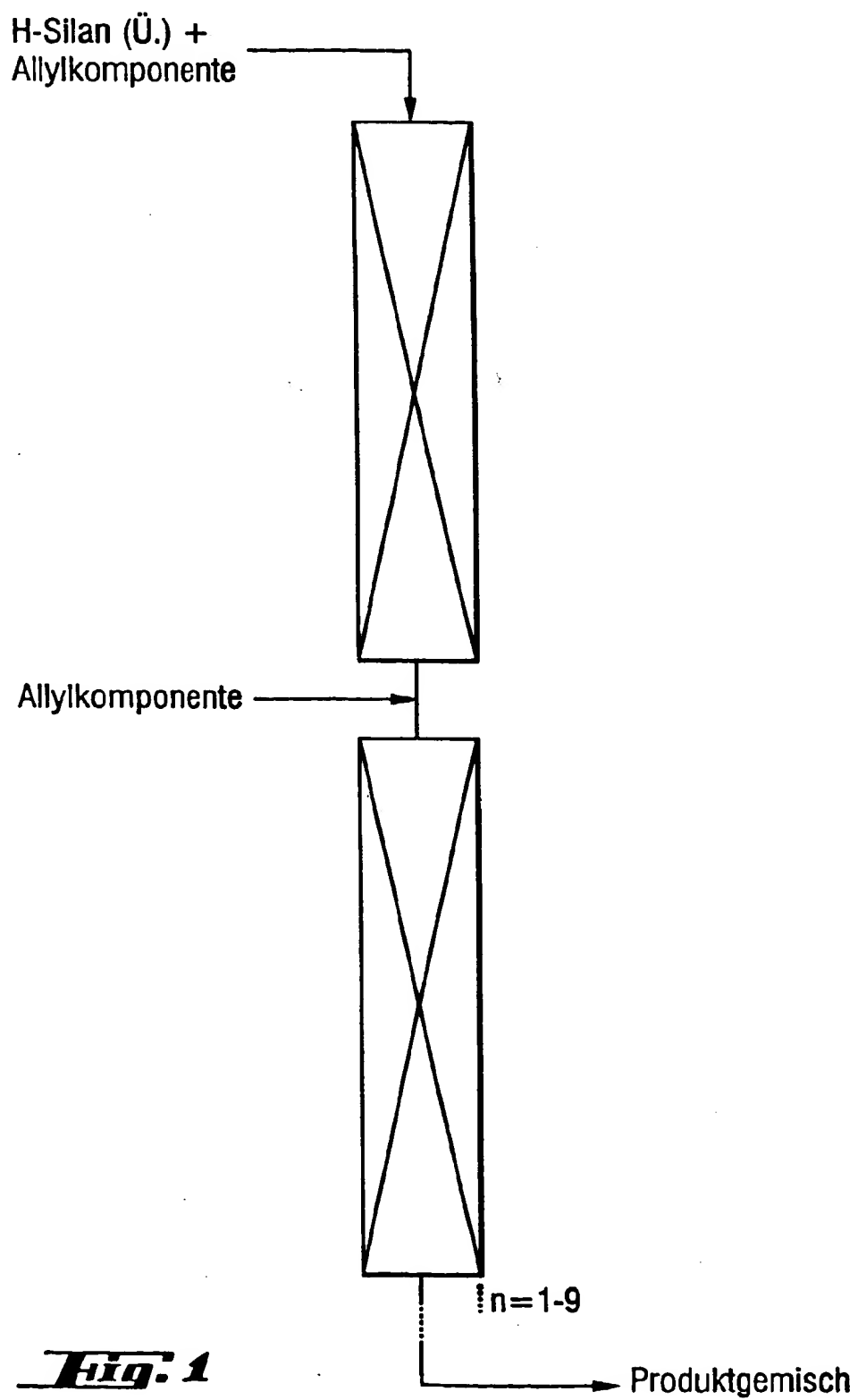
35

40

45

50

55



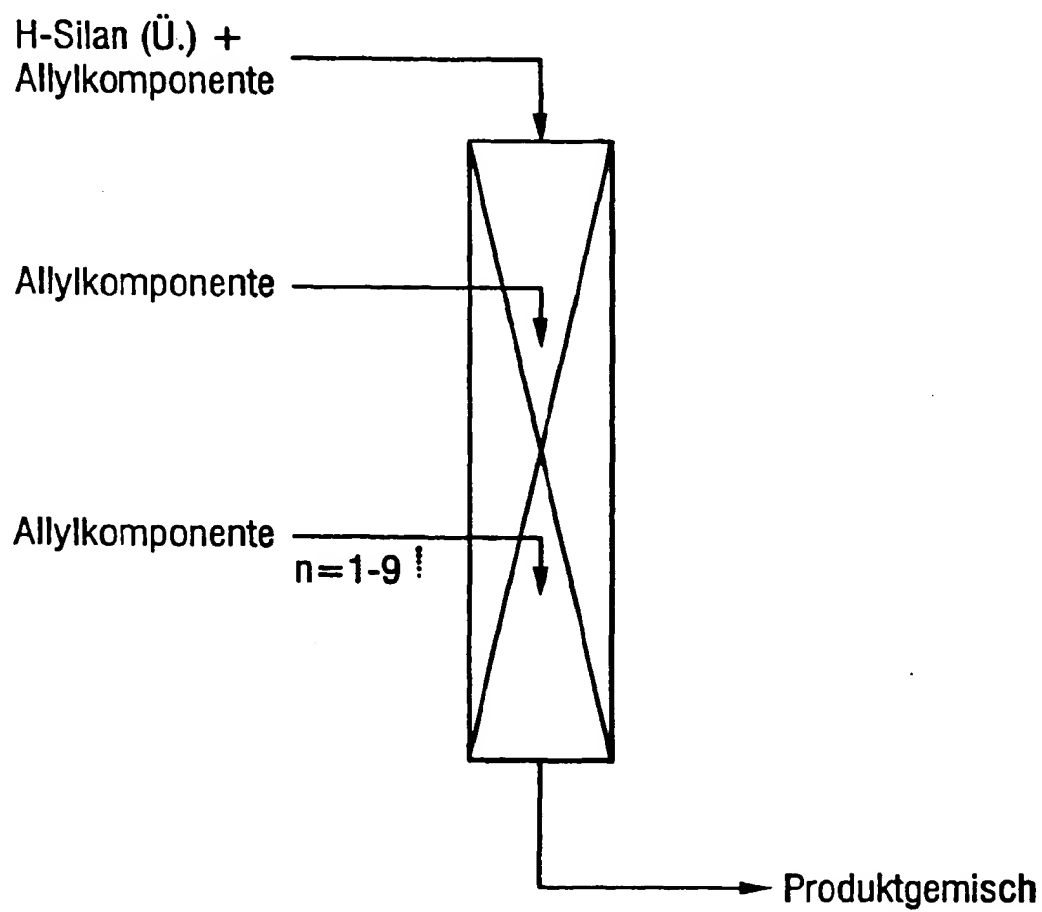


Fig. 2

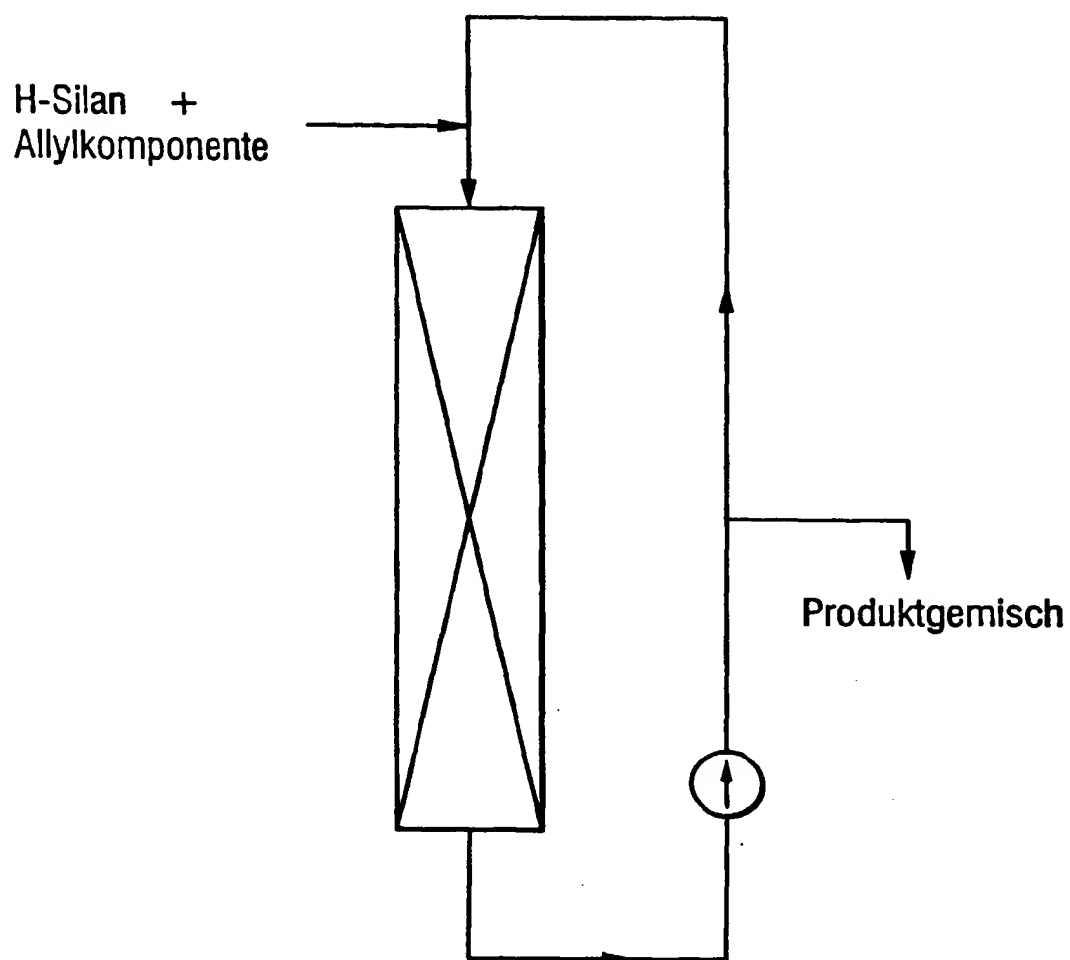


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 00 0682

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DATABASE WPI Section Ch. Week 198103 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E11, AN 1981-03066D XP002197301 & JP 55 145693 A (CHISSO CORP), 13. November 1980 (1980-11-13) * Zusammenfassung *	1-11	C07F7/08 C07F7/14
Y	US 4 292 433 A (KOGA ISAO ET AL) 29. September 1981 (1981-09-29) * Spalte 2; Beispiel 1 *	1-11	
Y	EP 0 152 803 A (DEGUSSA) 28. August 1985 (1985-08-28) * Seite 3, Zeile 11 - Zeile 16 * * Seite 8, Zeile 11 - Zeile 15 *	1-11	
A	EP 0 963 993 A (DEGUSSA-HULS AKTIENGESELLSCHAFT, GERMANY) 15. Dezember 1999 (1999-12-15) * das ganze Dokument *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 25. April 2002	Prüfer Zellner, A
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EP FORM 1203/01 (P) (04/2001)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 0682

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr

25-04-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument:		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 55145693	A	13-11-1980	KEINE		
US 4292433	A	29-09-1981	KEINE		
EP 0152803	A	28-08-1985	DE	3404703 A1	05-09-1985
			EP	0152803 A2	28-08-1985
			JP	60184091 A	19-09-1985
			US	4584395 A	22-04-1986
EP 0963993	A	15-12-1999	DE	19825793 C1	05-01-2000
			BR	9902644 A	16-05-2000
			EP	0963993 A2	15-12-1999
			JP	2000026478 A	25-01-2000
			US	6191297 B1	20-02-2001

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82